

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-251067

(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 10-049771

(71)Applicant : KIDO JUNJI

AIMESU:KK

(22)Date of filing : 02.03.1998

(72)Inventor : KIDO JUNJI

MIZUKAMI TOKIO

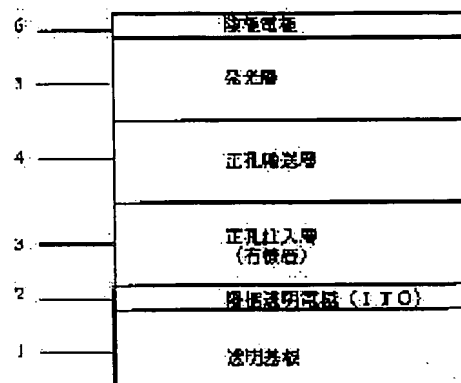
ENDO JUN

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To allow a low driving voltage regardless of the work function of a negative electrode material by doping an electron accepting compound having the property to oxidize the organic compound constituting an organic layer to the organic compound of a portion kept in contact with a positive electrode as an electron accepting dopant in vacuum by the co-deposition method.

SOLUTION: A glass substrate 1 is coated with ITO having the sheet resistance of 25  $\Omega$ /(square) as a positive transparent electrode 2,  $\alpha$ NPD having a positive hole transportation property and ferric chloride are co-deposited into a film with the thickness of 100  $\text{\AA}$ ; at the mole ratio of 1:2 at the deposition speed of 3  $\text{\AA}$ /sec under 10<sup>-6</sup> Torr to form a positive hole injection layer 3 on the positive transparent electrode 2. The  $\alpha$  NPD is vacuum-deposited to the thickness of 500  $\text{\AA}$ ; on the same condition as a positive hole transportation layer 4 on the positive hole injection layer 3. Tris (8-quinolinolate) aluminum complex is formed at the thickness of 700  $\text{\AA}$ ; on the same condition as a luminescence layer 5. Aluminum is deposited at the thickness of 1000  $\text{\AA}$ ; at the deposition speed of 15  $\text{\AA}$ /sec as a back electrode 6 serving as a negative electrode. The maximum luminance of 4700 cd/m<sup>2</sup> is obtained at 12 V.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

.

.

.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-251067

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

C

33/10

33/10

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-49771

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月2日

(71) 出願人 597011728

城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(71) 出願人 593191350

株式会社アイメス

神奈川県藤沢市桐原町3番地

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 水上 時雄

神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイメス内

(74) 代理人 弁理士 三浦 邦夫

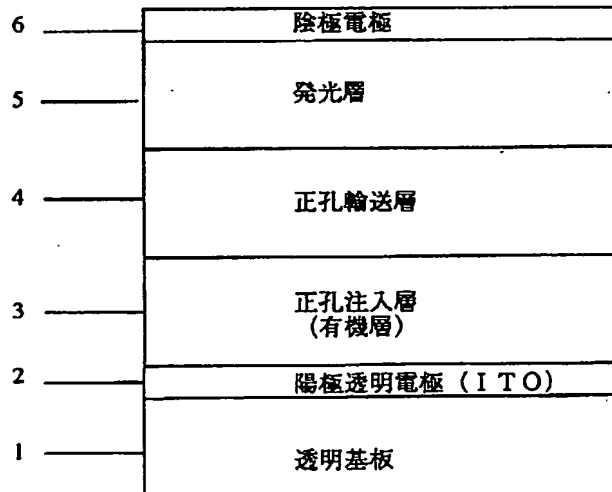
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57) 【要約】

【目的】 正孔輸送性有機化合物にITO電極から正孔を注入する際のエネルギー障壁を低下させ、陽極電極の仕事関数に関わらず、低駆動電圧である有機エレクトロルミネッセント素子を提供すること。

【構成】 陽極電極2に接する有機層3に電子受容性ドーパントとして機能する化合物を共蒸着の手法によりドーピングし、陽極電極2から有機層3への正孔注入障壁を小さくし、駆動電圧を低下させた有機エレクトロルミネッセント素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子において、上記陽極電極に接する部分の有機層に、有機層を構成する有機化合物を酸化しうる性質を有する電子受容性化合物を電子受容性ドーバントとして真空中で共蒸着の手法によりドーピングしたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の素子において、上記電子受容性ドーバントが無機化合物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1および2記載の素子において、上記電子受容性ドーバントが塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモン等のルイス酸化合物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 請求項1記載の素子において、上記電子受容性ドーバントが有機化合物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 請求項1記載の素子において、電子受容性化合物のモル比率が、有機層を構成する有機化合物に対して、0.1～10である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項6】 請求項1記載の素子において、電極間の有機層のトータル膜厚が2000Åを超える厚膜の有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術およびその問題点】発光層が有機化合物から構成される有機エレクトロルミネッセント素子は、低電圧駆動の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、正孔と電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の膜厚を2000Å以下とすることで、10V以下の印加電圧で1000 cd/m<sup>2</sup>と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した(Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987).)。この高効率素子において、Tangらは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事関数の小さいMg（マグネシウム）を使用した。その際、Mgは酸化しやすく、不安定であるのと、有機表面への接着性に乏しいので比較的安定で、しかも有機表面に密着性の良いAg（銀）と共蒸着により合金化して用いた。また、有機物

への正孔注入においては、光の面上の取出の必要性から、陽極として透明な酸化物電極としてITO（Indium Tin Oxide）が用いられることが多く、この電極の仕事関数が～5.0 eVと比較的大きいことから接触する正孔輸送性有機物とのオーミックに近いコンタクトを実現しているのは偶然の幸運といっている。Tangらは陽極界面のコンタクトを更に改善して素子の低電圧化を実現するために200Å以下の膜厚の銅フタロシアニン（以下CuPc）を陽極と正孔輸送性有機物との間に挿入した。

【0003】バイオニア株式会社のグループは大阪大学の城田らの提案したスターバースト型のアリアルアミン化合物を用いることで同様の効果を得ている。両方とも仕事関数がITOよりも小さく、また正孔電荷の移動度も比較的大きいという特徴があり低電圧化とともに界面のコンタクト改善によって、連続駆動時の安定性にも改善がみられる。これらの蒸着系の素子の他に高分子を溶液からスピンコート等の塗布法によって成膜する系では電子受容性化合物を正孔輸送性高分子に予め分散して塗布溶液とするものがある。Partridge はポリビニルカルバゾール（以下PVK）のジクロロメタン溶液中に電子受容性化合物として五塩化アンチモン（以下SbCl<sub>5</sub>）

を分散しPVKのみの膜では実現しないオーミック電流を観測した(POLYMER, 1983, Vol 24, June)。この場合SbCl<sub>5</sub>はルイス酸としてPVKのカルバゾールペンダントを酸化させラジカルカチオンを生成させている、と考えられる。Partridge の使用したSbCl<sub>5</sub>は室温で液体であり、空気中の水分と反応してヒュームを発生するほど反応性の高いルイス酸化合物であるが不活性雰囲気グローブボックス中でPVKと反応させると安定な錯体を形成し、大気中でも比較的安定に成膜が可能となる。したがってこの点ではITOからの正孔注入層の成膜法として合理的な考え方といえるが、最近の有機EL素子の高効率化は蒸着法を採用したクロスコンタミネーションのない高純度成膜に因るところが多く、Partridge の方法をそのまま応用しても溶媒残渣や成膜材料中の不純物等の影響で素子の安定駆動に疑問が残る。

## 【0004】

【発明の目的】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、正孔輸送性有機層にITO透明電極から正孔を注入する際のエネルギー障壁を低下させ、陽極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現することを目的とする。

## 【0005】

【発明の概要】本発明は、陽極に接する有機層を電子受容性ドーバントとして機能する化合物で共蒸着の手法によってドーピングすると、陽極から該有機層への正孔注入障壁が小さくなり、駆動電圧を低下させることができることを見い出して完成されたものである。すなわち、

10

20

30

40

50

本発明の有機EL素子は、対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機EL素子において、上記陽極電極に接する部分の有機層に、有機層を構成する有機化合物を酸化しうる性質を有する電子受容性化合物を電子受容性ドーパントとして真空中で共蒸着の手法によりドーピングしたことを特徴としている。有機EL素子では陽極から基本的に絶縁物である有機層への正孔注入過程は、陽極表面での有機化合物の酸化、すなわちラジカルカチオン状態の形成である(Phys. Rev. Lett., 14, 229 (1965))。本発明の素子においては、予め有機化合物の酸化剤となりうる電子受容性ドーパント物質である化合物を陽極に接触する有機層中にドーピングする事により、陽極電極からの正孔注入に際するエネルギー障壁を低下させることができる。ドーピングした有機層中には、すでにドーパントにより酸化された状態(すなわち電子を供与した状態)の分子が存在するので、正孔注入エネルギー障壁が小さく、従来の有機EL素子と比べて駆動電圧を低下できる。

【0006】電子受容性ドーパントは、電子受容性で有機化合物を酸化する性質を有すれば、無機化合物でも有機化合物でも使用でき、具体的には、塩化第二鉄や、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモン等のルイス酸化合物を好適に用いることが出来、有機化合物の場合はトリニトロフルオレノン等の電子受容性化合物をドーパントとして好適に使用できる。該化合物を共蒸着によって有機層にドーピングする手法において、塩化第二鉄や、塩化インジウム等の比較的飽和蒸気圧の低い化合物はルツボに入れて通常の抵抗加熱法によって蒸着可能であるが、常温でも蒸気圧が高く真空装置内の気圧を所定の真空度以下に保てない場合は、ニードルバルブやマスフローコントローラーのようにオリフィス(開口径)をコントロールして蒸気圧を制御したり試料保持部分を独立に温度制御可能な構造にして冷却によって蒸気圧をコントロールしても良い。このようにして成膜された有機層の厚さは、特に制限はないが5Å以上とすることが好ましい。この有機層は無電場の状態でも有機物がラジカルカチオンの状態で存在し、内部電荷として振る舞えるので膜厚には特に制限は無く、厚膜にしても素子の電圧上昇をもたらすことが無いので電極間の距離を通常の有機EL素子の場合よりも長く設定することにより短絡の危険性を大幅に軽減する手段としても有用である。従って、電極間の有機層のトータル膜厚を2000Å以上にすることも可能である。ドーピングした有機層中のドーパント濃度は特に限定されないが、有機分子とドーパント分子のモル比率が、有機分子：ドーパント分子=1：0.1～1：10の範囲であることが好ましい。ドーパント分子の比率が0.1未満ではドーパントにより酸化された分子(以下、酸化分子)の濃度が低すぎドーピングの効果が小さく、10倍を超える

と、膜中のドーパント濃度が有機分子濃度をはるかに超え、酸化分子の膜中濃度が極端に低下するので、ドーピングの効果も下がる。

【0007】

【発明の実施形態】図1は、本発明による有機EL素子の一実施形態を示す模式図である。ガラス基板(透明基板)1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、電子受容性化合物でドーピングされた正孔注入層(有機層)3、正孔輸送性を有する正孔輸送層4、発光層5、および陰極となる背面電極6を積層してなっている。これらの要素(層)のうち、ガラス基板(透明基板)1、透明電極2、正孔輸送層4、発光層5、および陰極電極6は周知の要素であり、正孔注入層3が本発明で提案した特徴を有する層である。有機EL素子の具体的な積層構成としては、この他、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極、などが挙げられるが、本発明による有機EL素子は、電子受容性化合物でドーピングされた正孔注入層3を陽極電極2との界面に有するものであればいかなる素子構成であっても良い。

【0008】発光層、電子輸送層として使用できる有機化合物としては、特に限定はないが、p-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ピレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体や、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシ、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体などを挙げるができる。

【0009】また、特開昭63-295695号公報、特開平8-22557号公報、特開平8-81472号公報、特開平5-9470号公報、特開平5-17764号公報に開示されている金属キレート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合物では、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス[ベンゾ(f)-8-キノリノラト]亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム

ム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウムなどの8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体が好適に使用される。

【0010】特開平5-202011号公報、特開平7-179394号公報、特開平7-278124号公報、特開平7-228579号公報に開示されているオキサジアゾール類、特開平7-157473号公報に開示されているトリアジン類、特開平6-203963号公報に開示されているスチルベン誘導体およびジスチル

【0011】さらに、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤も使用でき、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジ-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアゾール、4,4'-ビス(5,7-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト(1,2-*d*)オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2,2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0012】ジスチルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

【0013】また、特開平2-252793号公報に開示されて

いるジスチルベンゼン誘導体も発光層、電子輸送層として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ベンゼン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ベンゼン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ベンゼン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ベンゼン、2,5-ビス[2-(1-ビレニル)ビニル]ベンゼンなどが挙げられる。

【0014】その他、欧州特許第388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチリデン誘導体を発光層、電子輸送層の材料として用いることもできる。その代表例としては、1,4-フェニレンジメチリデン、4,4'-フェニレンジメチリデン、2,5-キシリレンジメチリデン、2,6-ナフチレンジメチリデン、1,4-ビフェニレンジメチリデン、1,4-*p*-テレフェニレンジメチリデン、9,10-アントラセンジイルジメチリデン、4,4'-(2,2'-ジ-*tert*-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル、など、及びこれらの誘導体や、特開平6-49079号公報、特開平6-293778号公報に開示されているシラナミン誘導体、特開平6-279322号公報、特開平6-279323号公報に開示されている多官能スチリル化合物、特開平6-107648号公報や特開平6-92947号公報に開示されているオキサジアゾール誘導体、特開平6-206865号公報に開示されているアントラセン化合物、特開平6-145146号公報に開示されているオキシネイト誘導体、特開平4-96990号公報に開示されているテトラフェニルブタジエン化合物、特開平3-296595号公報に開示されている有機三官能化合物、さらには、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているベリレン誘導体、特開平2-255789号に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号及び特開平2-88689号公報に開示されているフタロベリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチルルアミン誘導体などが挙げられる。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0015】正孔注入層(ドーピング層)、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として使用されるアリアルアミン化合物類としては、特に限定はないが、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリアルアミン化合物類が好ましく、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、N,N,

N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン、N,N,N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチル]スチルベン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル-N-フェニルカルバゾール、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニル-アミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ビレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン、2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナ\*

\*フタレン、2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ビレニル)-アミノ]ビフェニル、2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4,4'-ビス(N,N-ジ-p-トリルアミノ)ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミンなどがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる

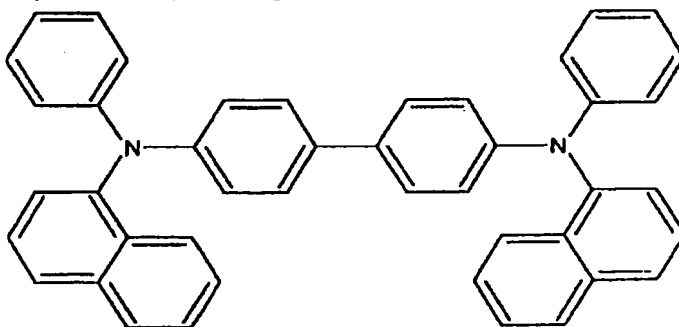
【0016】陰極電極としては、空气中で安定に使用できる金属であれば特に制限はないが、特に配線電極として一般に広く使用されているアルミニウムが好ましい。

【0017】【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物および金属の蒸着には、真空機工社製VPC-400 真空蒸着機を使用した。膜厚の測定はスローン社製DekTak3ST 触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、ケースレー社ソースメータ2400、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子のITOを陽極、A1を陰極として直流電圧を1V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度および電流値を測定した。また、ELスペクトルは浜松ホトニクスPMA-10オプティカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

#### 【0018】実施例1

図1の積層構成の有機EL素子に本発明を適用したものである。ガラス基板1上に陽極透明電極2として、シート抵抗25Ω/□のITO(インジウム-スズ酸化物三容真空社製スパッタ蒸着品)がコートされている。その上に正孔輸送性を有する下記式：

【化1】

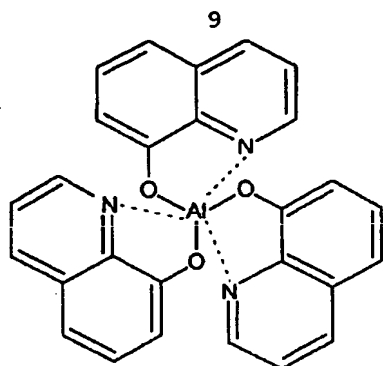


で表されるαNPDと塩化第二鉄(FeCl<sub>2</sub>)をモル比率1:2の割合で10<sup>-6</sup> torr下、共蒸着により3Å/秒の蒸着速度で100Åの厚さに成膜し、正孔注入層3を形成した。

【0019】次に、前記正孔注入層3の上に、正孔輸送層4としてαNPDを同じ条件で500Åの厚さに真空蒸

着して形成した。次に、発光層5として下記式：

【化2】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(以下、Alqと略記する)を同じ条件で700Åの厚さになるように真空蒸着して形成した。次に陰極となる背面電極6としてAlを蒸着速度15Å/秒で1000Å蒸着した。発光領域は縦0.5cm、横0.5cmの正方形とした。前記の有機EL素子において、陽極電極であるITO2と陰極電極であるAl6との間に、直流電圧を印加し、発光層Alq4からの緑色発光の電圧-輝度、電圧-電流密度特性を測定した。図2、図3中の丸プロットはそれぞれこの素子の電圧-輝度特性、電圧-電流密度特性を示すもので、最高4700cd/m<sup>2</sup>の輝度を12Vにおいて示した。このときの電流密度は650mA/cm<sup>2</sup>であった。また、発光開始電圧は3Vであった。

#### 【0020】比較例1

実施例1と同じ条件下、ドーピング層を設けず、ITO上にまず正孔輸送層としてα-NPDを500Åの厚さに成膜し、その上に、発光層としてAlqを正孔輸送層と同じ条件で700Åの厚さに真空蒸着して形成した。そして、Alqの上から陰極としてAlを1000Å蒸着した。図2、図3の三角プロットはそれぞれこの素子の電圧-輝度特性、電圧-電流密度特性を示すものであり、16Vで最高2400cd/m<sup>2</sup>の輝度を与えた。このときの電流密度は110mA/cm<sup>2</sup>であった。また、発光開始電圧は7Vであった。この実験から駆動電圧を下げるのに正孔注入層3が有効であることが分かる。

\*

#### \*【0021】実施例2

実施例1と同じ条件下、正孔注入層を4000Åの厚膜にして素子を作成した。図4、図5の丸プロットはそれぞれこの素子の電圧-輝度特性、電圧-電流密度特性を示すもので、実施例1と同じ12Vで最高4500cd/m<sup>2</sup>の輝度を示した。このときの電流密度は610mA/cm<sup>2</sup>であった。また、発光開始電圧は3Vであった。この実験からドーピングされた正孔注入層は膜厚を厚くしても、素子の駆動電圧を上昇させない特性を有することが分かった。

#### 【0022】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子は電子受容性化合物を有機化合物層にドーピングした層を陽極電極との界面に設けることによって、低駆動電圧素子の作製を可能にした。したがって、本発明の有機EL素子は、実用性が高く、表示素子や光源としての有効利用を期待できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の積層構造例を示す模式断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子と比較例の電圧-輝度特性を示すグラフ図である。

【図3】本発明の有機EL素子と比較例の電圧-電流密度特性を示すグラフ図である。

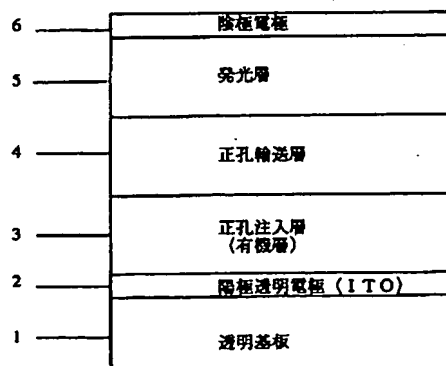
【図4】本発明の有機EL素子と比較例の電圧-輝度特性を示すグラフ図である。

【図5】本発明の有機EL素子と比較例の電圧-電流密度特性を示すグラフ図である。

#### 【符号の説明】

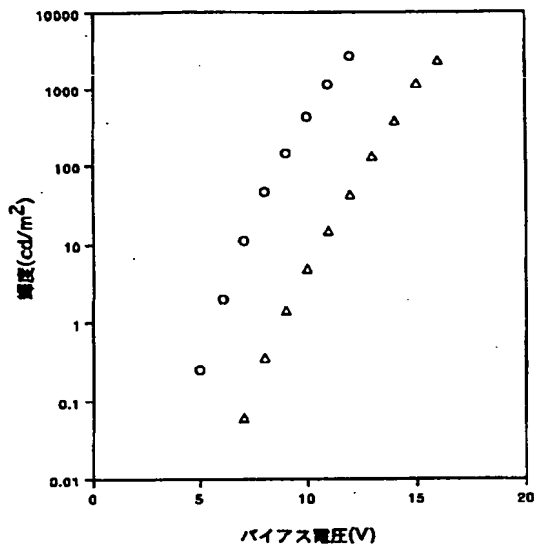
- 1 透明基板
- 2 陽極透明電極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 陰極電極

【図1】

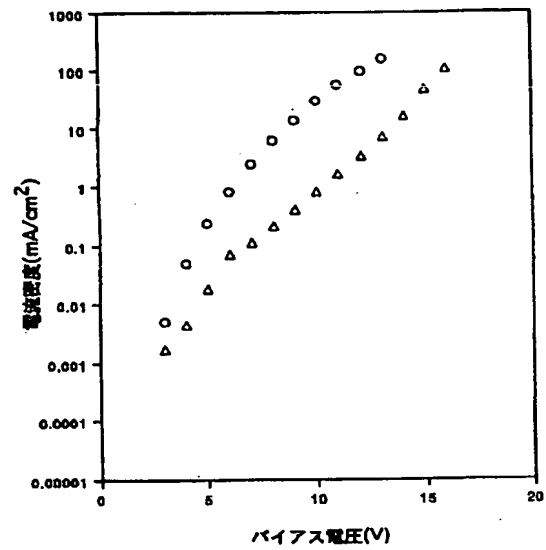




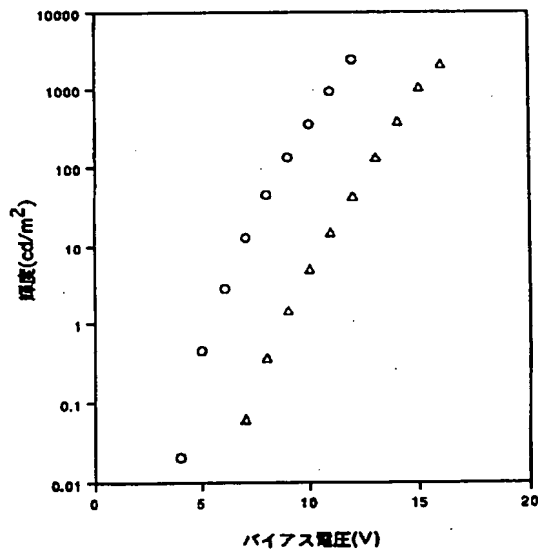
【図2】



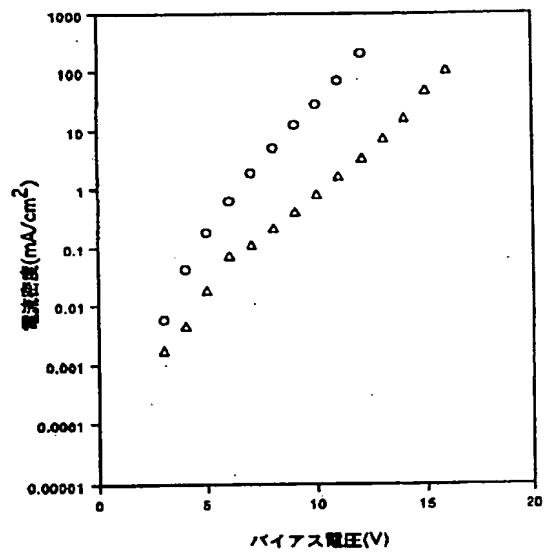
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 潤  
神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイメス内